

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297814

(P2003-297814A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L	21/31	H 0 1 L 21/31	A 4 K 0 3 0
C 2 3 C	16/48	C 2 3 C 16/48	4 M 1 0 4
H 0 1 L	21/283	H 0 1 L 21/283	B 5 F 0 4 5
	21/285	21/285	C 5 F 0 5 8
	21/316	21/316	C 5 F 1 4 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-99262(P2002-99262)

(22) 出願日 平成14年4月1日 (2002. 4. 1)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 遠藤 和彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男 (外2名)

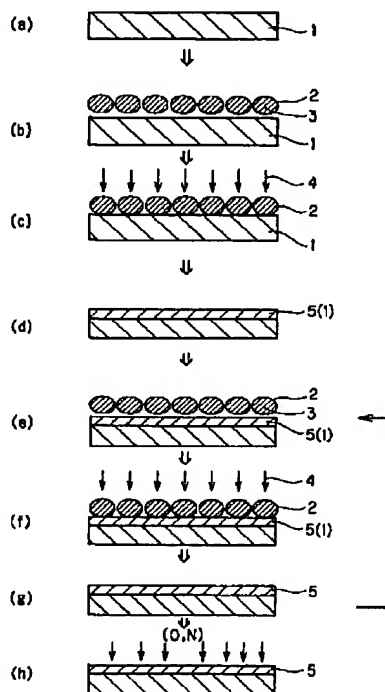
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板内に特定の金属元素を導入する新規な薄膜形成手段を提供すると共に、シリサイド膜、シリケート膜もしくはアルミネート膜等からなる薄膜を膜厚及び膜質の面内均一性よく基板上に形成することができる薄膜形成方法を提供し、さらにその方法を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1上に少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給する第1ステップと、その金属元素3を基板1に導入するために基板1に対してエネルギー粒子4を照射する第2ステップとを交互に繰り返す薄膜形成方法により、上記課題を解決する。このとき、化合物2が基板上に飽和吸着することが好ましく、エネルギー粒子がプラズマであることが好ましい。本発明の半導体装置の製造方法は、上述した薄膜形成方法を工程中に有するものであり、その結果、シリサイド膜やシリケート膜等を薄膜の膜厚や膜質の面内均一性よく半導体装置中に形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を供給する第1ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップとを交互に繰り返すことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】 第1ステップにおいて、前記化合物は、該化合物が基板上に吸着するのに必要な量以上供給されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項3】 第1ステップにおいて、前記化合物が基板上に飽和吸着することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の薄膜形成方法。

【請求項4】 第2ステップにおいて、前記エネルギー粒子がプラズマであることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項5】 前記プラズマは、不活性ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと窒素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素と窒素との混合ガスを励起したプラズマ、および、窒素ガスを励起したプラズマ、の群から選択される1のプラズマであることを特徴とする請求項4に記載の薄膜形成方法。

【請求項6】 前記不活性ガスが、アルゴンであることを特徴とする請求項5に記載の薄膜形成方法。

【請求項7】 第1ステップで供給される金属元素とは異なる種類の金属元素を含有する化合物を基板上に供給するステップを、第1ステップに代えて任意のタイミングで適用することを特徴とする請求項1乃至請求項6の何れか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項8】 前記基板が、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物、アルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物およびアルミニウム酸窒化物の群から選択される1の材質からなることを特徴とする請求項1乃至請求項7の何れか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項9】 前記化合物が、シリサイド膜を形成するための高融点金属を含有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項10】 前記化合物が、ジルコニウム、ハフニウムおよびランタノイドの群から選択される少なくとも1の金属元素を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項11】 前記化合物が、酸素及び／又は窒素を含有する有機金属化合物であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の薄膜形成方法。

【請求項12】 第1ステップと第2ステップを繰り返すことにより、形成される薄膜の誘電率を徐々に高くすることを特徴とする請求項10に記載の薄膜形成方法。

【請求項13】 保護膜が形成された基板上に、少なく

とも1種の金属元素を含有する化合物を供給する第1ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップとを交互に繰り返した後、前記保護膜を除去することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項14】 保護膜を除去した後の基板にシリサイド膜が形成されることを特徴とする請求項13に記載の薄膜形成方法。

【請求項15】 請求項1乃至請求項14の何れか1項に記載の薄膜形成方法を工程中に有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばシリサイド膜やシリケート膜等の薄膜を形成する新規な薄膜形成方法およびその薄膜形成方法を工程中に有する半導体装置の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体超高集積回路（LSI、Large Scale Integrated circuit）においては、集積度の上昇により各種の薄膜を信頼性・均一性よくシリコンウエハーに形成することが、LSIを製造する上での重要な課題となっている。特に、MOS（Metal Oxide Semiconductor）型電界効果トランジスタのゲートに使用されるゲート絶縁膜には、低いリーク電流、高耐圧、高信頼性及び膜厚の均一性等の特性が求められている。これまでのゲート絶縁膜には、熱酸化により堆積されたSiO<sub>2</sub>膜が使用され、そのゲート絶縁膜上に設けられるゲート電極には、減圧CVD法により堆積されたポリシリコン電極が使用されている。

【0003】しかしながら、近年のゲート絶縁膜は、スケーリング則の要請から膜厚2nm以下に薄膜化されており、その結果、ゲートリーク電流が増大するという問題が生じている。

【0004】この問題に対し、SiO<sub>2</sub>膜よりも比誘電率の高い絶縁膜（高誘電率絶縁膜ともいう。）を新たに導入することが検討されている。比誘電率の高い絶縁膜は、比誘電率4のSiO<sub>2</sub>膜に換算した場合に、実効膜厚が小さくなるので、ゲートリーク電流を増大させることなく薄膜化を達成できるという利点がある。成膜された高誘電率絶縁膜は、シリコン基板と熱力学的に安定である必要があり、その観点から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、ZrO<sub>2</sub>膜、HfO<sub>2</sub>膜、又は、ランタノイド酸化膜などの導入が検討されている（例えば、H.J.Osten、IEDMテクニカルダイジェスト2000、653ページ）。これらのうち、比誘電率の高いZrO<sub>2</sub>膜（比誘電率25）、HfO<sub>2</sub>膜（比誘電率30）、または、ランタン酸化膜が有望視されている。しかし、それらの高誘電率絶縁膜は、結晶化温度が約600℃と低いので結晶化し易く、一旦結晶化してしまうと結晶粒界を介して不純物が拡散した

りリーク電流が発生したりする等の問題が生じる。

【0005】そうしたことから、最近、結晶化を抑制すると共に高誘電率絶縁膜を形成できる金属元素を、SiO<sub>2</sub>膜もしくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜中に添加したシリケート膜もしくはアルミネート膜が有望視されている。

【0006】一方、ウエハー面内におけるゲート絶縁膜の膜厚均一性は、その膜厚均一性の良否が閾値電圧やドレイン電流等のトランジスタ特性に直接影響するために、極めて重要な要素となっている。例えば、8インチシリコンウエハー上に換算膜厚1.5nmのゲート絶縁膜を堆積する場合に要求される膜厚均一性は、分光エリプソメトリーによる膜厚測定において、ウエハー面内で±0.1nm以下とされている。そうした高い膜厚均一性を有するゲート絶縁膜の堆積方法としては、反応性スパッタ法、金属をスパッタした後に熱酸化処理する方法、化学的気相堆積法(CVD、Chemical Vapor Deposition)、または、気相原子層堆積法(ALD、Atomic Layer Deposition)など様々な方法が用いられている。

【0007】特に、気相原子層堆積法は、1原子層ずつ積み重ねながらゲート絶縁膜を形成する堆積方法であり、シリコンウエハー面内でのゲート絶縁膜を極めて均一な膜厚で形成することができるので、有力な堆積方法として注目を集めている。例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜は、トリメチルアルミニウム(TMA)と水とを交互に照射することにより堆積され、ZrO<sub>2</sub>絶縁膜やHfO<sub>2</sub>絶縁膜は、Zr塩化物またはHf塩化物と水とを交互に照射することにより堆積される。

【0008】最近有望視されている上述したシリケート膜もしくはアルミネート膜を気相原子層堆積法で形成する場合においては、シリコン原料もしくはアルミニウム原料を成膜室に供給すると同時に、結晶化を抑制すると共に高誘電率絶縁膜を形成できる金属元素を含有する有機金属化合物を成膜室に供給する必要があるが、従来の気相原子層堆積法にそのようなステップを付加した方法では、原子層ごとの堆積を行うことが困難であった。こうしたことから、シリケート膜やアルミネート膜を堆積する方法として、従来は、有機金属化合物を用いた通常の熱CVD法を採用したり、シリコン基板上にスパッタした金属原子を再酸化処理する方法を採用していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した熱CVD法やスパッタ法により堆積されてなるシリケート膜やアルミネート膜の膜厚及び膜質の面内均一性は、不十分なものであり、その改善が求められていた。

【0010】本発明者らは、上述した問題点について鋭意研究を重ねている過程で、シリケート膜やアルミネート膜からなる薄膜を、膜厚及び膜質の面内均一性よく基板上に形成することができる極めて有効な薄膜形成方法を見いだすことに成功すると共に、そうした新規な着想に基づいて、基板内に金属元素を導入することができる

新規な薄膜形成手段に到達した。

【0011】本発明の目的は、基板内に金属元素を導入する新規な薄膜形成手段を提供すると共に、シリサイド膜、シリケート膜もしくはアルミネート膜等からなる薄膜を膜厚及び膜質の面内均一性よく基板上に形成することができる薄膜形成方法を提供し、さらにその方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成する本発明の薄膜形成方法は、基板上に少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を供給する第1ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップとを交互に繰り返すことに特徴を有するものである。

【0013】この発明によれば、第1ステップで基板上に供給された化合物は第2ステップで分解され、その化合物が含有する少なくとも1種の金属元素が基板に導入される。この発明は、こうした各ステップを交互に繰り返すので、その繰り返し回数を選択することにより、所望量の特定金属元素を基板に導入することができる。この薄膜形成方法により、例えば、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等の特定金属元素をシリコン基板に導入してシリサイド膜を形成したり、ジルコニウム、ハフニウム、ランタン等の特定金属元素をSiO<sub>2</sub>膜もしくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜中に導入してシリケート膜やアルミネート膜からなる高誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0014】本発明の薄膜形成方法の第1ステップにおいて、前記化合物は、該化合物が基板上に吸着するのに必要な量以上供給されることに特徴を有し、さらに、前記化合物が基板上に飽和吸着することに特徴を有する。

【0015】これらの発明によれば、化合物を基板上に吸着させることができるので、第2ステップでのエネルギー粒子の照射により、化合物中の金属元素を基板に容易に導入させることができ、さらに、化合物を飽和吸着させることにより、化合物中の金属元素を基板面に均一に導入させることができる。

【0016】本発明の薄膜形成方法の第2ステップにおいて、前記エネルギー粒子がプラズマであることに特徴を有し、前記プラズマは、不活性ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと窒素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素と窒素との混合ガスを励起したプラズマ、および、窒素ガスを励起したプラズマ、の群から選択される1のプラズマであることに特徴を有し、前記不活性ガスが、アルゴンであることに特徴を有する。

【0017】これらの発明によれば、化合物はプラズマにより分解され、化合物中の金属元素は基板内に導入される。プラズマが酸素を含む場合には、膜中の炭素等の汚染物質を酸化除去させて膜の緻密化に寄与でき、ま

た、プラズマが窒素を含む場合または窒素プラズマの場合には、窒素を膜中に含有させてボロン（B）等の拡散の抑制に寄与できる。

【0018】本発明の薄膜形成方法において、第1ステップで供給される金属元素とは異なる種類の金属元素を含有する化合物を基板上に供給するステップを、第1ステップに代えて任意のタイミングで適用することに特徴を有する。この発明によれば、第1ステップで供給される金属元素以外の金属元素を、任意の量だけ含有させることができる。

【0019】本発明の薄膜形成方法において、前記基板が、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物、アルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物およびアルミニウム酸窒化物の群から選択される1の材質からなることが好ましい。

【0020】本発明の薄膜形成方法において、前記化合物が、シリサイド膜を形成するための高融点金属を含有する化合物であることが好ましい。

【0021】本発明の薄膜形成方法において、前記化合物が、ジルコニウム、ハフニウムおよびランタノイドの群から選択される少なくとも1の金属元素を含有することに特徴を有し、また、第1ステップと第2ステップを繰り返すことにより、形成される薄膜の誘電率を徐々に高くすることが好ましい。

【0022】本発明の薄膜形成方法において、前記化合物が、酸素及び／又は窒素を含有する有機金属化合物であることが好ましい。この発明によれば、化合物が酸素及び／又は窒素を含有するので、例えば酸素の場合には膜中の炭素等の汚染物質を酸化除去させて膜の緻密化に寄与でき、窒素の場合には窒素を膜中に含有させてボロン（B）等の拡散の抑制に寄与できる。

【0023】上述した目的を達成する本発明の薄膜形成方法は、保護膜が形成された基板上に、少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を供給する第1ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップとを交互に繰り返した後、前記保護膜を除去することに特徴を有する。この薄膜形成方法においては、保護膜を除去した後の基板にシリサイド膜が形成されることに特徴を有する。この発明によれば、金属元素が保護膜を通して基板内に導入されるので、その保護膜により、薄膜のダメージを極力防ぐことができると共に、導入すべき金属元素以外の元素が基板内に導入されるのを防ぐことができる。この薄膜形成方法によれば、シリサイド膜を形成するのに便利である。

【0024】上述した目的を達成する本発明の半導体装置の製造方法は、上述した本発明の薄膜形成方法を工程中に有することに特徴を有する。この発明によれば、例えば、タングステン、モリブデン、チタン等の特定金属元素を導入したシリサイド膜や、ジルコニウムやハフニ

ウム等の特定金属元素を含有させたシリケート膜やアルミネート膜等からなる高誘電率絶縁膜を、膜厚や膜質の面内均一性よく形成できる薄膜形成工程を有するので、MOSトランジスタ等の半導体超高集積回路の集積度の向上を可能にさせる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の薄膜形成方法および半導体装置の製造方法について、図面を参照しつつ説明する。

10 【0026】本発明は、図1に示すように、基板1上に少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給し（第1ステップ；図1（b））、その後、基板1に対してエネルギー粒子4を照射し（第2ステップ；図1（c））、薄膜5を形成する方法である。このとき、第1ステップで基板1上に供給された化合物2は第2ステップで分解され、その化合物2が含有する少なくとも1種の金属元素3（本願では、文脈に応じて、導入金属元素または特定金属元素ということがある。）が基板1に導入され、その結果、薄膜5（図1（d））が形成される。本発明においては、図1（e）～（g）に示すように、第1ステップと第2ステップとを交互に繰り返すことにより、形成された薄膜5中にさらに金属元素3が導入される。

【0027】なお、2回目の繰り返しからは、形成された薄膜5は本発明でいうところの「基板1」として作用することとなり、その薄膜5上に化合物が供給され、その薄膜5に対してエネルギー粒子が照射される。したがって、第1ステップと第2ステップの2回目以降の繰り返しからは、薄膜5は基板1として作用し、それらは同義となる。

30 【0028】以下、第1ステップと第2ステップを説明しつつ、各構成について説明する。

【0029】（第1ステップ）第1ステップは、基板1上に少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給するステップである。

【0030】基板1は、化合物2中の金属元素3が導入されて薄膜5を形成することができるものであれば特に限定されず、シリコン基板、シリコン以外の金属基板、酸化物基板、窒化物基板、酸窒化物基板等、導入すべき金属元素3と基板1の構成元素とを考慮して選定される。また、ゲルマニウム等の半導体材料からなる基板または半導体材料を含有する基板であってもよい。

40 【0031】本願出願時点で認識されている薄膜の実用性を考慮すると、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物、アルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物およびアルミニウム酸窒化物の群から選択される1の材質からなるものが好ましく用いられる。具体例としては、シリコンウエハーを用いたり、シリコンウエハーの表面に酸化、窒化または酸窒化処理したものをを用いたり、シリコンウエハー等の上に成膜されたア

ルミニウム膜の表面に酸化、窒化または酸化窒化処理したものをを用いることができる。こうした基板の結晶状態は、結晶質でも非晶質（アモルファス）でもよく特に限定されない。

【0032】本発明においては、基板1の材質と導入金属元素3の種類を選択することにより、種々の機能性薄膜を形成することができる。例えば、基板1にシリコンを使用した場合は、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等の金属元素を導入してシリサイド膜とすることができる。また、基板1にシリコン酸化

物、シリコン窒化物またはシリコン酸窒化物を使用した場合やアルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物またはアルミニウム酸窒化物を使用した場合には、ジルコニウム、ハフニウム、ランタン等の金属元素を導入してシリケート膜やアルミネート膜とすることができる。

【0033】化合物2は、(イ)形成しようとする薄膜

の組成に応じた導入金属元素3を含有するものであり、さらに、(ロ)成膜室に供給された後においては、基板上に吸着する性質を有するものである。こうした化合物は、基板内に導入される金属元素を1種又は2種以上含有するものであればよく特に限定されないが、通常は、1種の導入金属元素3を含有する有機金属化合物が好ましく使用される。

【0034】化合物2の具体例としては、上述した(イ)に対しては、シリサイド膜を形成するための高融点金属（例えばタングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等）を含有する有機金属化合物、シリケート膜やアルミネート膜を形成するためのジルコニウム、ハフニウムおよびランタノイドの群から選択される少なくとも1の金属元素を含有する有機金属化合物、等を挙げることができる。また、上述した(ロ)に対しては、例えば、①ジメチルアミノチタン、四塩化チタン、テトラキスジエチルアミチタニウム  $\{Ti[N(CH_3)_2]_4\}$ 、トリスジピバロイルメタナートコバルト  $\{Co(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ 、ペンタエトキシタンタル  $\{Ta(OCH_2CH_3)_5\}$ 、ヘキサフロロアセチルアセトネートプラチナ  $\{Pt(C_6H_5F_6O_2)_2\}$  等の有機金属化合物、②ターシャリーブトキ・ハフニウム  $\{Hf(OtBu)_4\}$ 、アセチルアセトネート・ハフニウム  $\{Hf(Acac)_4\}$ 、ジエチルアミノ・ハフニウム  $\{Hf(NEt_2)_4\}$ 、ターシャリーブトキ・ジルコニウム  $\{Zr(OtBu)_4\}$ 、アセチルアセトネート・ジルコニウム  $\{Zr(Acac)_4\}$ 、および、ジエチルアミノ・ジルコニウム  $\{Zr(NEt_2)_4\}$  の群から選択される何れか1種の有機金属化合物、③ランタン、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、および、プラセオジウムの群から選択される何れか1種のジピバロイルメタネート化合物、例えばジピバロイルメタネート(DPM)・ランタン  $\{La(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ 、が好ましく用いられる。

【0035】上記のうち、①の有機金属化合物は、シリサイド膜の形成に好適に使用され、②および③の有機金属化合物は、シリケート膜やアルミネート膜の形成に好適に使用される。なお、②および③の化合物は、酸素及び/又は窒素を含有するので、例えば化合物が酸素を含有する場合には、後述する第2ステップの際に膜中の炭素等の汚染物質を酸化除去させて膜の緻密化に寄与でき、化合物が窒素を含有する場合には、窒素含有膜を形成できるので、ボロン(B)等の拡散の抑制に寄与できる。

【0036】第1ステップにおいて、化合物は、その化合物が基板上に吸着するのに必要な量以上供給される。その「必要な量」とは、基板温度、そのときの平衡蒸気圧、供給された化合物のガス分圧、供給された化合物の反応室内の滞在時間等が考慮されて設定される。例えば、反応室内の水分圧を $10^{-3}$  Pa以下に保持することにより、成膜室内での水と化合物との気相反応を抑制できるので、化合物を基板上に安定して吸着させることができる。また、基板の温度を、化合物の自己分解が発生しない温度に設定することによっても、化合物を基板上に安定して吸着させることができる。例えば、有機金属化合物であるターシャリーブトキ・ハフニウムを用いる場合においては、基板の温度を、常温(20℃以上)から300℃の範囲に設定することが好ましい。より具体的には、後述の実施例に記載したとおりである。吸着した化合物中の金属元素は、後述の第2ステップにより基板内に容易に導入される。

【0037】化合物は、基板上に飽和吸着することが好ましい。基板上に飽和吸着した化合物は、後述の第2ステップにより、その化合物が含有する金属元素を基板面に均一に導入させることができる。なお、ここでいう「飽和吸着」とは、基板面が供給された化合物によって一様に占められ、基板上への化合物の吸着が飽和に達している状態のことであり、極めて均一な状態で基板面上に存在する状態のことである。特に、上述した化合物は、何れも大きな立体障害を有する有機金属化合物であるので、基板上に多くの有機金属化合物が堆積した場合であっても、基板表面に吸着した有機金属化合物中の導入金属元素だけは、少なくとも基板内に導入される。

【0038】次に、第1ステップにおける化合物の供給手段について説明する。

【0039】図2は、本発明の薄膜形成方法で用いる薄膜形成装置100の一例を示す概略図である。成膜室101は、ドライポンプやドラッグ分子ポンプ等からなる真空ポンプ105で排気されて減圧下におかれる。成膜室内のベース真空度は $10^{-4}$  Pa以下であり、水の分圧は常に $10^{-3}$  Pa以下に保たれる。ベース真空度と水の分圧がこの値を超える場合には、残留水との間で通常のCVD反応が生じることとなる。装置上部にはラジカル源104が装着され、そのラジカル源104にマイクロ

波を印加することによりプラズマが生成される。ラジカル源104には、封止バルブ110とマスフローコントローラ106を介して、アルゴン等の不活性ガス、または、アルゴン等の不活性ガスと酸素及び／又は窒素との混合ガスを送るためのガスボンベ108が装着される。また、この薄膜形成装置100には、基板103を加熱するためのヒータ102が装着されており、基板103はヒータ102で加熱される。この薄膜形成装置100において、化合物は次の2通りの手段で基板上に供給される。

【0040】第1の供給手段は、液体の化合物を所定の温度に加熱して蒸気圧を高めてガス状にし、マスフローコントローラ106を介して成膜室101に導入する供給手段である。この第1の供給手段で、ガス状の化合物を基材103上に供給するために、装置100には、加熱機構付き原料シリンダ107、マスフローコントローラ106、および封止バルブ110からなる供給流路が備えられている。

【0041】第2の供給手段は、液体マスフローコントローラ111により液体の化合物の液量を制御し、その後、気化器109で液体を気化させて成膜室101に導入する供給手段である。この第2の供給手段で化合物のガスを基材103上に供給するために、装置100には、液体原料シリンダ112、液体を加圧して送液するためのヘリウムガスボンベ113、液体マスフローコントローラ111、気化器109、および封止バルブ110からなる供給流路が備えられている。

【0042】これらの2通りの供給手段において、加熱により蒸気圧を容易に高めることができる化合物（例えば、ターシャリープトキシド等）に対しては、マスフローコントローラ106を使用する第1の供給手段が好ましく適用され、蒸気圧が低い化合物（例えば、ジピバロイルメタネート（DPM）等）に対しては、気化器109を用いる第2の供給手段が好ましく適用される。

【0043】（第2ステップ）第2ステップは、基板1に対してエネルギー粒子4を照射するステップである。この第2ステップで照射されるエネルギー粒子4は、上述した第1ステップで基板1上に供給された化合物2を分解し、その化合物2が含有する少なくとも1種の金属元素3を基板1に導入するように作用する。

【0044】エネルギー粒子4は、上述した作用を有するものであればよく種々のエネルギー粒子を適用でき、例えば、プラズマ、イオン、ラジカル、電子線、紫外線（真空紫外線（エキシマ）も含む。）、X線等を適用できる。こうした中から適切なエネルギー粒子を選択するにあたっては、そのエネルギー粒子を照射することにより化合物中の金属元素を基板内に導入することができるかどうかを考慮され、さらに、基板温度等の成膜条件が考慮されて選択される。通常、プラズマが好ましく選択される。

【0045】プラズマは、正負の荷電粒子が共存して電気的中性になっている物質の状態であり、その種類は、最終的に形成される薄膜の組成を考慮して選択される。例えば、不活性ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと窒素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素と窒素との混合ガスを励起したプラズマ、および、窒素ガスを励起したプラズマ、の群から選択される1のプラズマであることが好ましい。また、これらのプラズマ中に水素を若干（0.1～10%程度）含有させてもよく、その水素は、カーボンと結合して薄膜中のカーボンを除去し、カーボン汚染を防止するように作用する。なお、窒素は一般的には不活性ガスの範疇に含まれるとされているが、本発明において窒素は反応性材料として作用するので、本願においては不活性ガスには含まれない。従って、本願における不活性ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガス（第18族元素）を指すものであり、特に、アルゴンであることが好ましい。

【0046】不活性ガスのみを励起したプラズマは、シリサイド膜を形成する場合に好ましく利用される。この場合には、供給される化合物もその化学構造中に酸素や窒素を含有していないものであることが好ましい。

【0047】プラズマが酸素を含む場合には、その酸素の作用により、形成された薄膜中の炭素等の汚染物質が酸化し除去され、その結果、膜が緻密化するという利点がある。また、プラズマが窒素を含む場合または窒素プラズマの場合には、その窒素が基板内に取り込まれて窒素含有シリケート膜もしくは窒素含有アルミネート膜等が形成されるので、その窒素の作用により、例えばボロン等の異種原子の拡散を抑制できるという利点がある。混合ガスを励起させたプラズマの場合において、その混合ガス中の酸素や窒素の含有割合は、混合させたガスの作用を考慮して設定されるが、好ましい酸素含有割合は0.1～50%であり、好ましい窒素含有割合は0.1～100%（全て窒素の場合を含む。）である。

【0048】エネルギー粒子の照射条件は、基板上に吸着している化合物が分解し、その化合物中に含まれる金属元素が、そのエネルギー粒子の照射で全て基板中に導入されるように設定されることが好ましい。こうすることにより、導入される金属元素の原子含有量は、基材表面に吸着している化合物の吸着量の上に依存することとなり、導入金属元素の面内均一性を極めて高めることができる。エネルギー粒子としてアルゴンプラズマを適用した場合において、その好ましい条件は、プラズマ発生圧力が $10^{-4} \sim 10 \text{ Pa}$ 、好ましくは $10^{-3} \sim 10 \text{ Pa}$ であり、プラズマ電力密度が $0.001 \sim 1 \text{ W/cm}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ W/cm}^2$ である。こうしたプラズマ条件により、基板上に吸着した化合物がプラズマにより分解し、その化合物中に含有されている



金属元素が基板中に導入される。

【0049】（各ステップの繰り返し）第1ステップと第2ステップの各1回の操作で基板内に導入される金属元素の原子含有量は、基板の表面に吸着する化合物の吸着量に依存する。そのため、第1ステップと第2ステップとを繰り返すことにより、導入する金属元素の原子含有量を増加させることができる。なお、第2ステップにより基板内に金属元素が導入されて薄膜が形成された後においては、その薄膜が基板として作用（この場合は薄膜と基板は同義となる。）し、再び第1ステップおよび第2ステップの順に各ステップが繰り返される。

【0050】こうした繰り返しにより、形成される薄膜中の金属元素の原子含有量は徐々に増加する。例えば、シリコン酸化物基板にジルコニウムまたはハフニウム等の金属元素を導入した場合においては、各ステップを繰り返すことにより、ジルコニウムまたはハフニウム等の金属元素の原子含有量を徐々に増すことができ、形成された薄膜の誘電率を徐々に高めることができる（後述の図6および図7を参照。）。

【0051】本発明の薄膜形成方法においては、第1ステップで供給される金属元素とは異なる種類の金属元素を含有する化合物を基板上に供給するステップを、第1ステップに代えて任意のタイミングで適用することができる。こうしたステップを第1ステップに代えて適用することにより、第1ステップで供給される金属元素以外の金属元素を、薄膜中に任意の量だけ導入させることができる。

【0052】そうしたステップは、第1ステップと交互に適用しても、例えば数回又は数十回毎に適用してもよく、形成される薄膜の物性等を考慮して任意に設定できる。具体例としては、ジルコニウムシリケート膜を形成する過程で、ジルコニウムを含有する有機金属化合物を供給する第1ステップの代わりに、アルミニウムを含有する有機金属化合物（例えば、トリメチルアルミニウム）を一定間隔で供給するステップを適用することにより、アルミニウム含有ジルコニウムシリケート膜が得られる。このシリケート膜は、結晶化抑制作用および酸素イオン透過性抑制作用があるアルミニウムを含有するのでより好ましい特性が得られる。また、ハフニウムを含有する有機金属化合物（例えば、ターシャリーブトキ・ハフニウム）を一定間隔で供給するステップを適用することにより、ハフニウム含有ジルコニウムシリケート膜を得ることもできる。このシリケート膜は、上部ポリシリコン電極堆積時の膜質劣化防止作用がある。

【0053】また、本発明において、第2ステップと同時にまたは第2ステップの後に、酸素雰囲気中での熱処理または酸素ラジカルの照射処理を施すことにより、薄膜中の炭素を酸化して含有する炭素不純物を低減させたり、酸素欠損欠陥の補償等の膜質改善や膜密度の上昇により、シリケート膜を緻密化させることができる。ま

た、第2ステップと同時にまたは第2ステップの後に、窒素ラジカルの照射処理または酸素と窒素との混合ラジカルの照射処理を施すことにより、薄膜中に窒素を含有させることができる。

【0054】（保護膜を介した薄膜形成方法）本発明の保護膜を介した薄膜形成方法は、図3の（a）～（g）に示すように、保護膜19が形成された基板11上に上述の第1ステップと第2ステップを交互に繰り返した後、図3（h）に示すように、その保護膜19'を除去する方法である。ここで、符号19の保護膜は、予め形成された初期状態の保護膜を指し、符号19'の保護膜は、第1ステップと第2ステップが各一回行われ、導入金属元素3が含まれた後の保護膜を指している。

【0055】この薄膜形成方法によれば、保護膜19'が除去された後に現れる基板11に薄膜15が形成されている。この薄膜形成方法は、保護膜19、19'を通して基板11内に金属元素13を導入するので、その保護膜19、19'の作用により、導入元素13以外の元素が基板内に導入されるのを防いだり、シリコン基板界面の欠陥・ラフネスの増大・絶縁膜中の欠陥等のダメージの少ない薄膜を形成できる。その結果、形成される薄膜15への汚染物質の混入の防止や、低ダメージの均質な薄膜を形成することができるという格別の効果がある。

【0056】この薄膜形成方法は、例えば、シリコン基板を熱酸化処理してなるシリコン酸化物を保護膜19としてシリコン基板上に形成し、保護膜19が形成されたシリコン基板上に、少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給し（第1ステップ）、その後、保護膜19が形成されたシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する（第2ステップ）。このとき、化合物はエネルギー粒子で分解され、その化合物が含有する少なくとも1種の金属元素が保護膜内およびシリコン基板内に導入される。その後、例えば窒素中での熱処理が施されることにより、シリコン基板内に導入された元素とシリコンとの間でシリサイド膜が形成される。こうして形成されたシリサイド膜は、保護膜19の作用により、ダメージが少なく汚染も少ない。

【0057】なお、保護膜19としては、シリコン基板上に形成したシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜等を挙げることができる。また、この方法における化合物は、上述した各種の化合物から選択することができるが、シリサイド膜を形成する場合においては、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等の高融点金属を含有する有機金属化合物を好ましく使用できる。また、この発明における第1ステップと第2ステップにおけるその他の条件は、上述した第1ステップおよび第2ステップについて説明した条件と同じである。

【0058】（半導体装置）本発明の半導体装置の製造

方法は、半導体装置の製造工程において、上述した薄膜形成方法をその工程中に有するものである。

【0059】上述した薄膜形成方法は、例えば、高融点金属導入したシリサイド膜や、ジルコニウムやハフニウム等の特定元素を含有させたシリケート膜やアルミネート膜等からなる高誘電率絶縁膜を、膜厚および膜質の面内均一性よく形成できるので、こうした薄膜形成工程をその一部に有する半導体装置の製造方法によれば、MOSトランジスタ等の半導体超高集積回路の集積度の向上を可能にさせることができる。

【0060】

【実施例】本発明の薄膜形成方法および半導体装置の製造方法について、実施例により具体的に説明する。なお、以下において、金属元素やガス成分元素（酸素、窒素、水素等）の含有量を表す「%」は「原子%」のことである。

【0061】＜第1実施例＞第1実施例は、ハフニウムシリケート膜を形成した例である。基板には、シリコン基板上に熱酸化法で形成した厚さ1nmのシリコン酸化膜を用いた。このシリコン酸化膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、ハフニウムを

導入金属元素としたターシャリーブトキシ・ハフニウム  $\{Hf(OtBu)_4\}$  を用いた。基板であるシリコン酸化膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0062】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してハフニウムシリケート膜の形成を試みた。まず、基板103を300℃まで加熱した後、295～305℃の範囲に制御し、有機金属化合物であるターシャリーブトキシ・ハフニウムを約80℃に加熱してマスフローコントローラ106を介して分圧100Paで1秒間成膜室101に供給した（図2を参照）。成膜室101内のこうした条件により、供給された化合物は自己分解せず、基板103への吸着量が一定となるように制御された。次いで、エネルギー粒子であるアルゴンプラズマを、分圧1Paで0.1W/cm<sup>2</sup>の電力を印加して5秒間発生させた。こうした第1ステップと第2ステップとを交互に繰り返して、基板内に所定量のハフニウム原子を導入した。最後に、アルゴン中に酸素を50%含有させた混合ガスのプラズマを基板に照射し、ハフニウムのシリケート膜の残留炭素を低減し、酸素欠損を補償した。

【0063】第1実施例において、以下の結果が得られた。

【0064】（1）アルゴンプラズマ発生時の圧力を10<sup>-4</sup>～10Paの範囲としたとき、膜質及び膜厚の面内均一性が優れていた。また、プラズマ電力密度を0.001～1W/cm<sup>2</sup>の範囲としたとき、膜質及び膜厚の面内均一性が優れていた。なお、上記値よりも低圧ある

いは高電力密度にしてプラズマを発生させると、基板にダメージが入り界面準位密度の増大が見られた。

【0065】（2）アルゴンプラズマを照射した後に酸素雰囲気中で熱処理を行う場合は、圧力1Paで0.1W/cm<sup>2</sup>の電力を印加してアルゴンプラズマを発生させ、そのアルゴンプラズマを基板に60秒照射し、その後酸素雰囲気中で熱処理を行った。熱処理条件としては、窒素雰囲気中、酸素雰囲気中または真空中において、500～950℃程度の温度で1分程度処理することが好ましく、上述した薄膜形成装置で成膜した後、同一装置で引き続き熱処理を行う方法が更に好ましかった。また、アルゴンプラズマの照射と同時に酸化を行う場合は、アルゴンガス中におよそ3%の酸素を含有させてなる混合ガスのプラズマを照射することにより行った。

【0066】（3）アルゴンプラズマの照射と同時に窒化を行う場合は、アルゴンガス中に窒素を3%含有させてなる混合ガスのプラズマを照射することにより行った。この場合において、膜中におよそ0.1%の微量窒素が含有された。

【0067】また、図4に示すように、ハフニウムシリケート膜の形成時の窒素添加効果についての検討も行った。図4に示すように、混合ガス中の窒素含有率の増加に伴って、ハフニウムシリケート膜中の窒素含有量も上昇した。なお、窒素が100%のときでもハフニウムシリケート膜中に酸素が含有しているのが確認されたが、これは、シリコン酸化物に含まれる酸素の影響と、ターシャリーブトキシ・ハフニウム原料中に含まれる酸素の影響とによるものである。

【0068】（4）第1ステップとアルゴンプラズマを照射する第2ステップとを10回繰り返した後に、上述した酸素雰囲気中で熱処理を行って薄膜を形成した。得られた薄膜について、2次イオン質量分析により膜構成元素の深さ方向分析を行った。図5はその分析結果である。なお、シリコン基板上の各層の厚さを断面TEM観察により測定した結果、シリコン基板上に0.5nmのSiO<sub>2</sub>層を介して、1.1nmシリケート層（膜）が形成され、さらに表面には0.4nmのSiO<sub>2</sub>過剰な層が形成されることが分かった。

【0069】（5）図6は、形成されたシリケート膜中のハフニウム含有量およびシリケート膜厚に及ぼす、第1ステップと第2ステップの繰り返し回数の影響を示す図であり、図7は、形成されたシリケート膜の比誘電率に及ぼす、第1ステップと第2ステップの繰り返し回数の影響を示す図である。

【0070】シリケート膜中のハフニウム含有量は、繰り返し回数が増すに従って、ほぼ直線的に上昇した。そして、比誘電率の値も、繰り返し回数が増すに従ってほぼ直線的に上昇し、ハフニウムが導入されていない場合のシリコン酸化物の比誘電率値4から、ハフニウムを5



0%含有した場合の比誘電率1.2まで、連続的に変化した。従って、第1ステップと第2ステップとを交互に繰り返すことにより、シリコン酸化膜15に導入されるハフニウムの含有量をリニアに増加させて、薄膜の比誘電率をリニアに増加させることができた。また、こうして導入されたハフニウムは、シリコン酸化膜中に極めて均一に導入されていた。

【0071】一方、シリケート膜の膜厚は、繰り返し回数が増大に伴い若干増大するが、ある膜厚以上からは飽和する傾向にあった。また、ハフニウム含有量50%以下のシリケート膜では、1050℃の熱処理後も結晶化を起さず、さらには上部のポリシリコン電極とも反応せず、劣化は見られなかった。

【0072】(6) 図8は、第1ステップと第2ステップとを10サイクル繰り返して形成したハフニウムシリケート膜をSiO<sub>2</sub>膜に換算した場合の膜厚と電気特性(リーク特性)との関係を示すものである。ハフニウムシリケート膜は、SiO<sub>2</sub>膜に比べて大幅にリーク電流が低減されていた。

【0073】(7) 本発明の第1実施例では、成膜室1内の水分圧を常に10<sup>-3</sup> Pa以下に保つことにより、原料と水との気相反応を完全に抑制することができた。さらに、この第1実施例では、原理的に有機金属化合物が飽和吸着し、その化合物が含有する金属元素がプラズマ照射により均一に基板内に導入されるので、膜厚および導入された金属元素の面内均一を極めて良好にすることができた。

【0074】膜厚の面内分布は、分光エリプソメトリーによる膜厚測定の結果、8インチウエハ面内で±0.1 nm以下であり、金属元素の原子含有量の面内分布は、±0.1%以下であった。なお、基板温度を350℃および400℃に変えて同様の成膜実験を行ったところ、上記温度では有機金属化合物の激しい自己分解が発生し、膜質及び膜厚の均一性は損なわれた。これは、300℃以上では有機金属化合物が激しく自己分解し、通常のCVD反応による成長が進行するためであった。

【0075】なお、有機金属化合物としては、ターシャリーブトキシド以外のアセチルアセトネート・ハフニウムやジエチルアミド・ハフニウムを用いた場合にも同様の効果が得られ、ターシャリーブトキ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミド・ジルコニウムを用いた場合は、ジルコニウムシリケート膜を成膜できることを確認した。なお、これらの材料においても、基板温度300℃以上では有機金属化合物の激しい自己分解が生じるため、基板温度を300℃以下として良好な均一性を得ることができた。

【0076】<第2実施例>第2実施例は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜で被覆されたシリコン基板上にハフニウムアルミネート膜を形成した例である。基板には、シリコン基板上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を1 nm形成したものをを用いた。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

膜は、トリメチルアルミニウムとH<sub>2</sub>Oを原料に用いた原子層堆積法により形成した。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、第1実施例と同じターシャリーブトキシ・ハフニウム{Hf(OtBu)<sub>4</sub>}を用いた。基板であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0077】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してハフニウムアルミネート膜の形成を試みた。まず、基板を200℃まで加熱した後に各操作を行った以外は、第1実施例と同じ条件で第1ステップと第2ステップを交互に繰り返した。その結果、第1実施例と同様に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜中にハフニウム原子が導入され、シリコン基板上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を介してハフニウムアルミネート膜が形成された。

【0078】この第2実施例においても、第1実施例と同様に、繰り返し回数を10回から60回まで変化させることにより、ハフニウムアルミネート膜の組成を約10%から約50%まで可変することができ、そのときの比誘電率の値は約1.0から2.0まで変化した。

【0079】ハフニウム含有量50%以下のアルミネート膜では、1050℃の熱処理後も結晶化を起さず、さらには上部のポリシリコン電極とも反応せず、劣化は見られなかった。なお、その他については、第1実施例と同様の条件で成膜し、同様の結果が得られた。

【0080】<第3実施例>第3実施例は、ランタンシリケート膜を形成した例である。基板には、8インチのシリコン基板上に熱酸化法で形成した厚さ1 nmのシリコン酸化膜を用いた。このシリコン酸化膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、ランタンを導入金属元素としたジビパロイルメタネート(DPM)・ランタン{La(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}を用いた。なお、ランタンのDPMは、室温で白色の粉末であり、これを酢酸ブチル中に0.1 mol/Lで溶解した溶液を0.1 g/minの割合で気化させて、200℃以上に加熱した配管を通して成膜室内に供給した。ランタンDPMの照射分圧は、100 Paであり、アルゴンプラズマは、分圧1 Paで10 Wの電力を印加して発生させた。基板であるシリコン酸化膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0081】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してランタンシリケート膜の形成を試みた。この実施例も、上述の第1実施例および第2実施例と同様、シリコン酸化膜中にランタンが導入され、極めて均一性良くランタンシリケート膜を形成できたことを確認した。

【0082】ランタンを50%含むシリケート膜は、1050℃の熱処理により上部のポリシリコンと反応する

ことはなく、劣化は見られなかった。ランタン以外にも、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのDPM化合物を用いても同様の効果が得られた。

【0083】＜第4実施例＞第4実施例は、ランタンアルミネート膜を形成した例である。基板には、シリコン基板上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を1nm形成したものをを用いた。この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、第2実施例と同様、トリメチルアルミニウムと $\text{H}_2\text{O}$ を原料に用いた原子層堆積法により形成した。この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、第3実施例と同様に、ランタンを導入金属元素としたジビバロイルメタネート(DPM)・ランタン $\{\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\}$ を用いた。基板である $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。なお、ランタンDPMについては、第3実施例の場合と同じである。

【0084】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してランタンシリケート膜の形成を試みた。この実施例も、上述の第1実施例および第2実施例と同様、アルミナ中にランタンが導入され、極めて均一性良くランタンアルミネート膜を形成できたことを確認した。

【0085】ランタンを50%含むアルミネート膜は、1050℃の熱処理により上部のポリシリコンと反応することはなく、劣化は見られなかった。ランタン以外にも、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのDPM化合物を用いても同様の効果が得られた。

【0086】＜第5実施例＞第5実施例は、チタンシリサイド膜を形成した例である。基板には、1%希フッ酸に浸漬させて表面の自然酸化膜を除去したシリコン基板を用いた。このシリコン基板に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、チタンを導入金属元素とし且つ酸素を含まない化合物であるテトラキスジエチルアミチタニウム $\{\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\}$ を用いた。基板であるシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0087】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に10サイクル繰り返してチタンシリサイド膜の形成を試みた。先ず、基板を300℃まで加熱した後に295～305℃の範囲に制御し、化合物であるテトラキスジエチルアミチタニウムを約80℃に加熱してマスフローコントローラを介して分圧100Paで1秒間成膜室に供給した。成膜室内のこうした条件により、供給された化合物は自己分解せず、基板への吸着量が一定となるように制御された。次いで、エネルギー粒子であるアルゴンプラズマを、分圧1Paで0.1W/cm<sup>2</sup>の電力を印加して5秒間発生させた。こうした第1ス

テップと第2ステップとを10サイクル繰り返して、シリコン基板内にチタンを導入した。最後に、窒素中で500℃・10分間アニールし、厚さ約1nmのチタンシリサイド膜を形成した。

【0088】＜第6実施例＞第6実施例は、コバルトシリサイド膜を形成した例である。基板には、第5実施例と同様の、1%希フッ酸に浸漬させて表面の自然酸化膜を除去したシリコン基板を用いた。このシリコン基板に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、コバルトを導入金属元素とした化合物であるトリスジビバロイルメタナートコバルト $\{\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\}$ を用いた。基板であるシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0089】本実施例は、第5実施例と同様の方法で、この第1ステップと第2ステップを交互に10サイクル繰り返してコバルトシリサイド膜の形成を試みた。なお、トリスジビバロイルメタナートコバルトは、第3実施例のランタンと同様に、室温で白色の粉末であり、これを酢酸ブチル中に0.1mol/Lで溶解した溶液を0.1g/minの割合で気化させて、200℃以上に加熱した配管を通して成膜室内に供給した。コバルト化合物の照射分圧は、100Paであり、アルゴンプラズマは、分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。

【0090】こうした第1ステップと第2ステップとを10サイクル繰り返して、シリコン基板内にコバルトを導入した。最後に、窒素中で500℃・10分間アニールし、厚さ約1nmのコバルトシリサイド膜を形成した。

【0091】＜第7実施例＞第7実施例は、保護膜を介してチタンシリサイド膜を形成した例である。基板には、1%希フッ酸に浸漬させてシリコン基板表面の自然酸化膜を除去した後、酸素雰囲気中で850℃・4秒間の急速熱酸化を行って厚さ1.5nmのシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板を用いた。このシリコン酸化物が形成されたシリコン基板に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、チタンを導入金属元素とし且つ酸素を含まない化合物であるテトラキスジエチルアミチタニウム $\{\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\}$ を用いた。シリコン酸化物が形成されたシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0092】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に10サイクル繰り返してチタンシリサイド膜を形成した。その条件は、第5実施例と同じである。最後に、窒素中で500℃・10分間アニールした。シリコン酸化物にもチタンが導入されてシリケート化するとともに、シリコン基板には厚さ約0.5nmのチタンシリサイド膜が形成した。

【0093】シリケート層（膜）は、1%希フッ酸で溶解除去し、チタンシリサイド膜を露出した。形成されたチタンシリサイド膜は、シリコン酸化物を介して処理が行われたので、極力ダメージを与えない状態でシリケート化することができた。

【0094】＜第8実施例＞第8実施例は、本発明の薄膜形成方法を工程中に有する半導体装置30の製造方法の例である。

【0095】図9（d）は、第8実施例に係るn型トランジスタの断面図である。不純物濃度 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度のn型単結晶シリコン基板20上に、STI構造の素子分離領域21が形成されている。また、n型トランジスタ形成領域には、pウェル（図示せず）が形成されている。この素子分離領域21で分離されたトランジスタ領域には、しきい値をコントロールするための不純物濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のp型チャンネル不純物層が形成されており（図示せず）、不純物濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のn型拡散層からなるソースドレイン領域22が形成されている。チャンネル領域23上に、シリコン酸化膜24（膜厚0.5nm）を介してシリケート膜25が形成されている。シリケート膜25上には、多結晶シリコンとタンゲステンからなるゲート電極26が形成されている。また、層間絶縁膜27に設けたコンタクト孔を介して各ソースドレイン領域22と電氣的に導通した各ソース電極・ドレイン電極28が形成されている。更にパッシベーション膜29によって全体が覆われている。

【0096】以下、n型単体トランジスタの製造方法について図9を用いて順次説明する。

【0097】先ず、n型単結晶シリコン基板21の表面を、過酸化水素、アンモニアおよび塩酸の混合水溶液を用いた洗浄法により洗浄する。この洗浄は、単結晶シリコン基板20の表面を洗浄することが目的であるため、上記以外の洗浄法を用いてもよいことは言うまでもない。次に、シリコン基板20上にpウェルを形成した後、RIE（Reactive Ion Etch）法を用いてシリコン基板20上に溝を掘り、その溝に絶縁膜を埋め込みトレンチ型の素子分離領域21を形成する。続いて、厚さ1nmのシリコン酸化膜24を形成した後、チャンネルイオン注入を行いp型チャンネル不純物層（図示せず）を形成する。さらに、800℃、10秒程度のRTA（Rapid Thermal Anneal）によりp型チャンネル不純物層の活性化を行う（図9（a））。

【0098】次に、本発明に係る薄膜形成法によりハフニウムシリケート膜25を形成する。化合物を供給する第1ステップとアルゴンプラズマを照射する第2ステップとを10回交互に繰り返すことにより、およそ10%のハフニウムが含有されたシリケート膜25を形成した。続いて、酸素ラジカル照射および750℃、10分間の酸素雰囲気中熱処理により、膜中炭素の低減と酸素

欠損の補償を行った。以上の工程により、シリコン基板上には、0.5nmの $\text{SiO}_2$ 層を介して1.1nmのシリケート層（膜）、および最表面に0.4nmの $\text{SiO}_2$ リッチな層が形成された。

【0099】次に、低圧気相成長法（LPCVD）により多結晶シリコンからなるゲート電極26を形成する。こうして形成されたゲート電極（多結晶シリコン）26上にフォトリソパターン（図示せず）を形成し、これをエッチング用マスクとして用いる異方性エッチングにより、ゲート電極26、シリケート膜25、およびシリコン酸化膜24をパターンニングする（図9（b））。

【0100】次に、フォトリソパターン、ゲート電極26、シリケート膜25、シリコン酸化膜24をイオン注入用マスクとして用い、シリコン基板20に不純物イオンである砒素を注入することにより、自己整合的にソースドレイン領域22を形成する（図9（c））。

【0101】次に、フォトリソパターンを除去し、ソースドレイン領域22及びゲート電極26の活性化のための熱処理（1気圧窒素雰囲気、1000℃、1秒）を行う。次に、層間絶縁膜27を形成する。次に、ソースドレイン領域22及びゲート電極26まで達するコンタクト孔を形成し、Co及びTiN（図示せず）を堆積し、窒素中で700℃、10秒のRTA（Rapid Thermal Anneal）処理を施した後、これをパターンニングして規定のソース電極・ドレイン電極28およびゲート電極26を形成する（図9（d））。

【0102】更に、窒素：水素比9：1雰囲気中で400℃、10分のアニールを行い、最後に全面にパッシベーション膜29を形成し図9（d）に示す半導体装置30であるトランジスタを得る。

【0103】上記工程で作成したトランジスタのゲート絶縁膜であるシリケート膜25とゲート電極（多結晶シリコン）26との界面の界面単位密度は $7 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \text{ eV}$ であり、通常の熱酸化で形成されたシリコン酸化膜とゲート電極との界面の界面単位密度とほぼ同じ値であった。これは、本願発明では薄いシリコン酸化膜24を介して上部にシリケート膜25が形成されるので、ダメージの発生を低減できるからである。トランジスタのゲート容量は、同じ膜厚のシリコン酸化膜を用いた場合に比べて約2倍の値となり、高誘電率の絶縁膜をゲートに用いる効果が実証された。このようにして作成されたトランジスタの動作を確認したところ、正常な動作を示した。また本発明の薄膜形成方法では、とりわけゲート絶縁膜であるシリケート膜25のウエハー面内均一性に優れているため、膜厚変動による閾値電圧の面内ばらつきを1%以下に抑えることができ、膜厚変動によるドレイン電流の面内ばらつきも1%以下に抑えることができた。

【0104】また、上記の半導体装置30の構造におい

て、ゲート電極26としてシリコン・ゲルマニウム混晶  
体を用いた場合でも、上述の多結晶シリコンを用いた場  
合同様な効果が得られた。ハフニウムのアルミネート  
膜、あるいはジルコニウム、ランタンのアルミネート膜  
もしくはシリケート膜を用いて同様のトランジスタを作  
成したところ、正常な動作を示し同様の効果が得られ  
た。

【0105】＜第9実施例＞第9実施例も、本発明の薄  
膜形成方法を工程中に有する半導体装置の製造方法の一  
例である。

【0106】図10も、第8実施例と同様、n型トラン  
ジスタの断面図である。図10(a)は、素子分離領域  
21、ソースドレイン領域22、ゲート絶縁膜である  
シリコン酸化膜24、多結晶シリコンからなるゲート電  
極26、およびチャネル領域23とで構成された半導体  
装置を予め形成し、その後、本発明の薄膜形成方法を適  
用して素子分離領域21にシリケート膜31を形成し、  
ソースドレイン領域22およびゲート電極26上にシリ  
サイド膜32を形成した(図10(b))。その後、  
素子分離領域21上に形成されたシリケート膜31を約  
1%程度のフッ酸により除去し、図10(c)に示す半  
導体装置20を製造した。

【0107】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の薄膜形成  
方法によれば、第1ステップと第2ステップを交互に繰  
り返すので、その繰返し回数を選択することにより、  
所望量の特定元素を基板に導入することができる。この  
薄膜形成方法により、例えば、タンゲステン、モリブデ  
ン、チタン、タンタル、白金等の特定元素をシリコン基  
板に導入してシリサイド膜を膜厚および膜質の面内均一  
性よく形成したり、ジルコニウム、ハフニウム、ランタ  
ン等の特定金属元素を $\text{SiO}_2$ 膜もしくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中  
に導入してシリケート膜やアルミネート膜からなる高誘  
電率絶縁膜を膜厚および膜質の面内均一性よく形成する  
ことができる。

【0108】本発明の半導体装置の製造方法によれば、  
ウエハー面内でシリサイド膜の膜厚をより均一にすること  
ができ、それにより、コンタクト抵抗のウエハー面内  
のバラツキを1%以内に抑制できるという効果がある。  
こうした製造方法により、MOSトランジスタ等の半導  
体超高集積回路の集積度の向上を可能にさせる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜形成方法を示すフロー図である。

【図2】本発明の薄膜形成方法に使用される薄膜形成装  
置の模式図である。

【図3】本発明の薄膜形成方法の他の一例を示すフロー  
図である。

【図4】ハフニウムシリケート膜の形成時の窒素添加効

果についての検討結果である。

【図5】シリケート膜の構成元素の深さ方向分布を示す  
図である。

【図6】シリケート膜中のハフニウム含有量およびシリ  
ケート膜厚と、繰返し回数との関係を示す図である。

【図7】シリケート膜の比誘電率と繰返し回数との関  
係を示す図である。

【図8】ハフニウムシリケート膜およびハフニウムアル  
ミネート膜のリーク特性と換算膜厚との関係を示す図で  
ある。

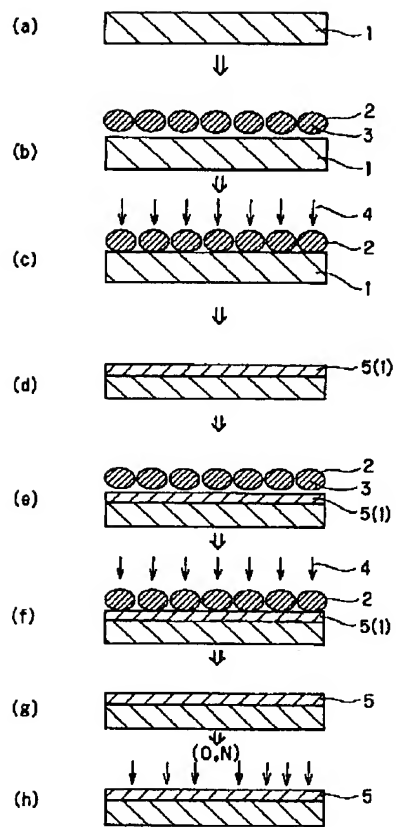
【図9】本発明の実施例で使用した半導体装置の構造お  
よび製造過程を示す断面模式図である。

【図10】本発明の実施例で使用した半導体装置の構造  
および製造過程の他の一例を示す断面模式図である。

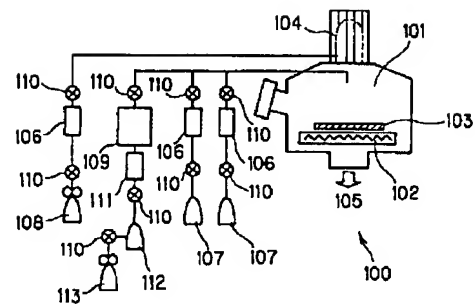
【符号の説明】

- 1、11 基板
- 2、12 化合物
- 3、13 金属元素
- 4、14 エネルギー粒子
- 5、15 薄膜
- 19、19' 保護膜
- 20 シリコン基板
- 21 素子分離領域
- 22 ソースドレイン領域
- 23 チャネル領域
- 24 シリコン酸化膜
- 25 シリケート膜
- 26 ゲート電極
- 27 層間絶縁膜
- 28 ソース電極・ドレイン電極
- 29 パッシベーション膜
- 30 半導体装置
- 31 シリケート膜
- 32 シリサイド膜
- 100 薄膜形成装置
- 101 成膜室
- 102 ヒータ
- 103 基板
- 104 ラジカル源
- 105 真空ポンプ
- 106 マスフローコントローラ
- 107 原料シリンダ
- 108 アルゴンもしくは酸素もしくは窒素ボンベ
- 109 気化器
- 110 封止バルブ
- 111 液体マスフローコントローラ
- 112 液体原料シリンダ
- 113 ヘリウムガスボンベ

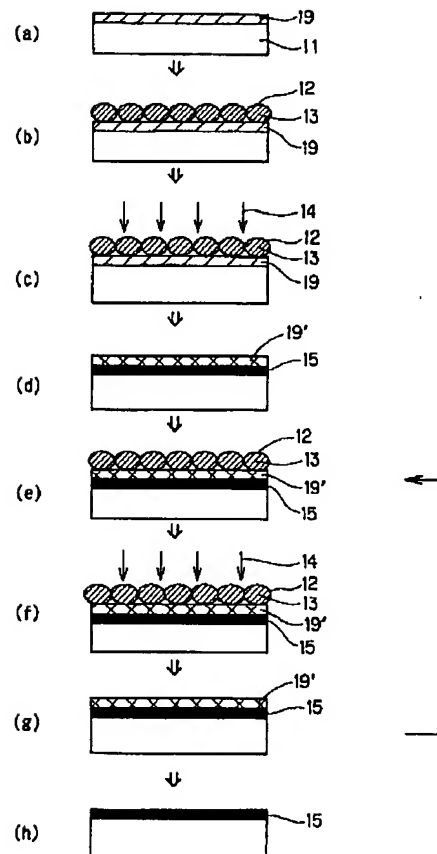
【図1】



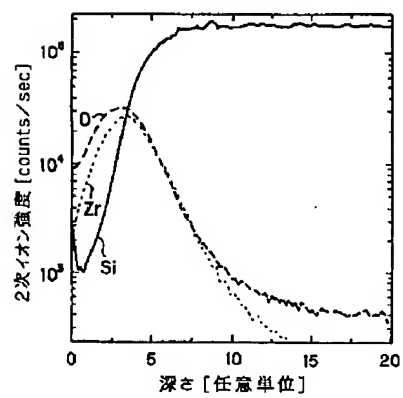
【図2】



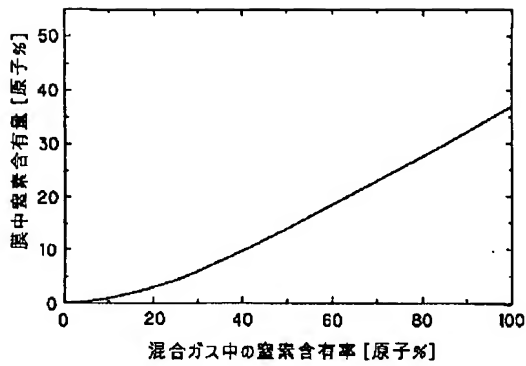
【図3】



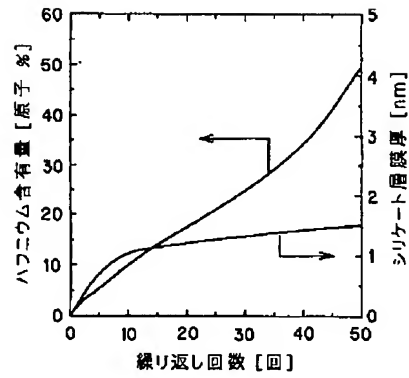
【図5】



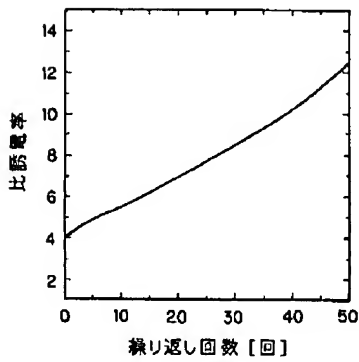
【図4】



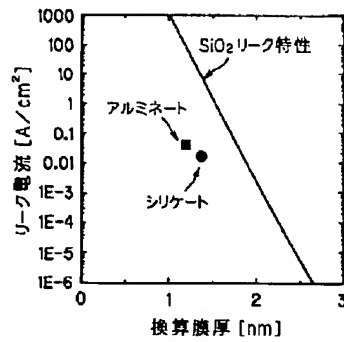
【図6】



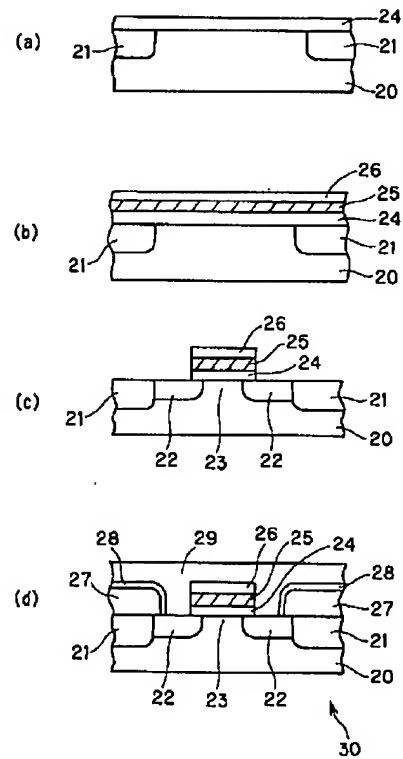
【図7】



【図8】

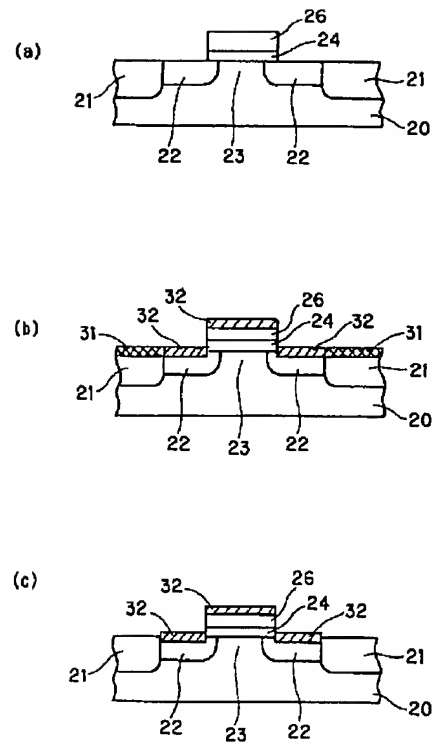


【図9】





【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/336  
29/78

識別記号

F I  
H01L 29/78

テーマコード(参考)

301G  
301P

F ターム(参考) 4K030 AA11 BA10 BA22 BA48 BA59  
CA04 CA05 CA12 FA06 FA12  
4M104 AA01 AA02 BB01 BB18 BB20  
BB22 BB25 BB26 BB27 BB28  
CC01 CC05 DD43 DD44 DD45  
DD78 EE02 EE14 EE16 EE17  
GG09 HH16 HH20  
5F045 AA08 AC07 BB02 BB16 DC63  
DP03 EB02 EE04 EE19 EH19  
HA11  
5F058 BA06 BA20 BC03 BC20 BF27  
BF73 BJ01  
5F140 AA01 AA24 AA39 AC36 BA01  
BA03 BC06 BC17 BD01 BD02  
BD05 BD13 BD15 BE05 BE07  
BE09 BE13 BE17 BF01 BF04  
BF11 BF17 BF18 BG28 BG34  
BG38 BJ01 BJ07 BJ08 BJ10  
BJ11 BJ17 BJ20 BK13 BK21  
BK25 BK34 CB04 CB08 CF04